



Q77004 10/662,458
Darryl Mexic (202)-293-7060
Takeyoshi KANO, et al.
A METHOD OF GRAFT POLYMERIZATION AND
VARIETY OF MATERIALS UTILIZING THE SAME AS
WELL AS PRODUCING METHOD THEREOF

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

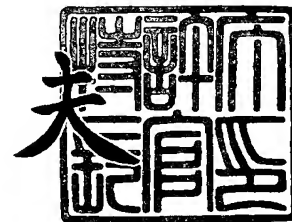
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 4 9 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04208

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/11
G03F 7/028
B41C 1/055 501
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、
を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版用原版に関し、特に、現像処理等が不要で、感度及び汚れ性に優れた、ポジ型及びネガ型の両方の形態を採ることができる平版印刷版用原版に関し、更には、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等を操作することにより直接製版可能な平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、デジタル化された画像データーからリスフィルムを介さずに印刷版を直接製版する方法が従来から種々提案されてきている。しかしこれらの方法は露光後の後処理工程が複雑であったり、また、後処理液の廃液処理が必要であったりして必ずしも満足すべきものではない。

【0003】

一方、近年の製版、印刷業界では製版作業の合理化が進められており、上記のような複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用できる印刷版用原版が望まれている。

【0004】

上記の要望に対処したものとしては、スルホン酸エステル基、アルコキシアルキルエステル基などの熱により疎水性から親水性に変化する基を有するポリマーを架橋させたポジ型平版印刷版用原版（例えば、特許文献 1 参照。）が、また、

架橋された親水性層中に親水性基と反応しうる疎水性組成物を含んだマイクロカプセルを分散させたネガ型平版印刷版用原版（例えば、特許文献2参照。）が記載されている。

これらの平版印刷版用原版は、画像記録層が架橋構造を有しているため、画像部及び非画像部の形成は、画像記録層の相当部分の除去によるものではなく、表面の極性変換によるものであり、現像処理等が不要な無処理型のものである。

【0005】

これらの表面極性変換型の平版印刷版用原版において、印刷時に汚れのない親水性を発現するには、画像記録層の保水性も必要であると考えられ、そのためには画像記録層の表面だけではなくある程度該層の内部まで極性変換がおこる必要があると考えられた。従って、上記の感材においては、画像記録層の内部まで極性変換を生じさせるためにはより大きなエネルギーが必要であり、通常の画像記録エネルギー量では低感度となることがあった。通常の画像記録エネルギー量で感度を高めるには、画像記録層を薄くすることが考えられるが、上記従来の平版印刷版用原版では、薄層になると保水性が劣化しその結果汚れ性が悪くなるため、十分な親水性と親油性のディスクリミネーションを発現させることは不可能であった。更に薄層にすると耐刷性が劣化するという問題があった。

【0006】

これらの問題に対し、支持体上に、光重合開始層を介して、極性変換基を有するグラフトポリマーからなる画像記録層を形成することで保水性の向上を達成する方法が提案されている。しかしながら、このような平版印刷版原版は、グラフト重合反応の際、光重合開始層に極性変換基を有するモノマー溶液を接触させると、その溶液中に光重合開始層中の光重合開始剤が溶出してしまい、その結果、モノマー溶液中で重合反応が起こり、光重合開始層と結合していないホモポリマーが層表面に副生してしまう問題があった。また、このホモポリマーは、印刷時、画像記録層から離脱してしまい、安定な印刷物の供給ができないという問題を引き起こしていた。

そこで、ポリマーに結合した光重合開始剤を用い、光重合開始剤を光重合開始層中に固定化する技術（例えば、特許文献3参照。）が提案されているが、この

方法においても、光重合開始層中の光重合開始剤が溶出することを完全に防止することはできず、ホモポリマーが副生してしまう問題を抱えていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-84658号公報

【特許文献2】

特開平7-1849号公報

【特許文献3】

特開平11-43614号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、上記従来の技術の欠点を克服し、重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、安定な画像記録層を形成し得ると共に、加熱により、又は光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができ、画像書き込み後現像処理等が不要なポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することである。また、感度及び汚れ性に優れ、特に耐刷性が向上した、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等を操作することにより直接製版可能な、ポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、下記的手段により上記目的が達せられることを見出し、本発明の完成に至った。

【0010】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、
を有することを特徴とする。

【0011】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

また、本発明の平版印刷版原版を構成する重合開始層は、架橋性基、及び、重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含み、その架橋性基を用いて架橋反応により固定化され、膜性が非常に優れた状態のものである。そのため、該重合開始層に、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基（以下、単に、極性変換基と称する場合がある。）を有するモノマー溶液を接触させてグラフト重合させる際においても、その溶液に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができる。そのため、ホモポリマーの副生もみられず、安定な印刷物の供給ができるものと思われる。

また、本発明の平版印刷版用原版は、上述のように、極性変換基を有する高分子化合物と重合開始層とが化学的結合しているため、非画像部領域では、該極性変換基を有する複数の高分子化合物鎖の間に水が保持され、その結果、薄層であっても、印刷時に汚れのない親水性を発現できるものと考えられる。したがって、本発明の平版印刷版用原版は、効率よく親水性を発現できるため、画像記録層を薄くして、高感度なものとすることができる。更に、本発明の平版印刷版用原版は、高分子化合物が重合開始層と直接化学結合されているため、薄層であっても耐刷性に優れるという利点を有する。

【0012】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の平版印刷版原版を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、を有することを特徴とする。

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する重合開始層、高分子化合物層、及び支持体について詳細に説明する。

【0013】

＜側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層＞

まず、本発明において用いられる側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマー）について説明する。

この特定重合開始ポリマーは、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0014】

（重合開始能を有する官能基を有する共重合成分）

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、以下の重合開始能を有する構造がペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）活性エステル化合物、（j）炭素ハロゲン結合を有する化合物、（k）ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記（a）～（k）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

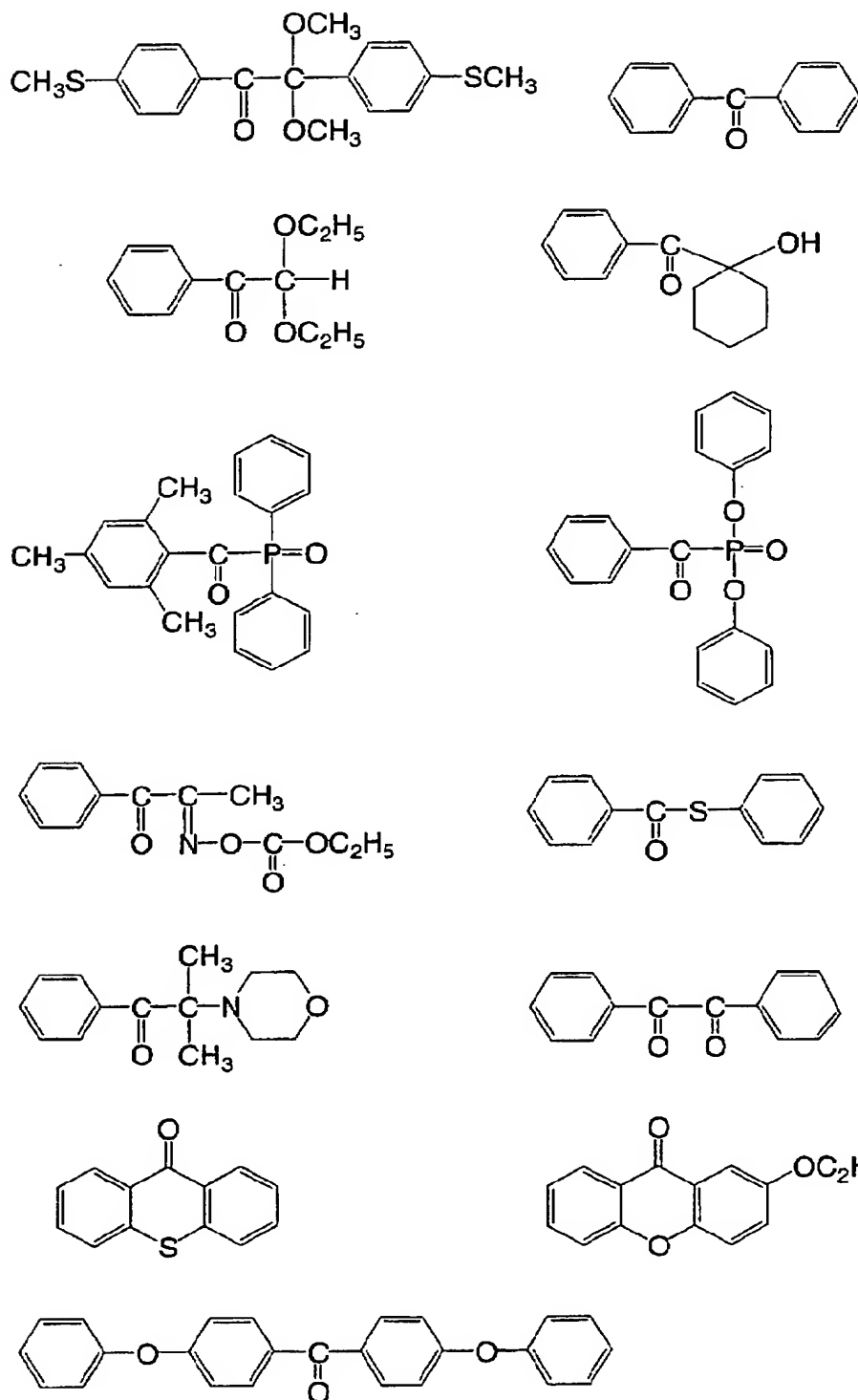
【0015】

（a）芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい（a）芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek（1993）, p77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0016】

【化1】



【0017】

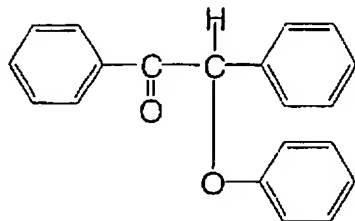
中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3

981 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0018】

【化2】

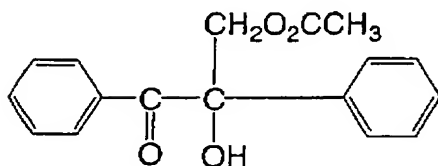


【0019】

特公昭47-22326 記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0020】

【化3】

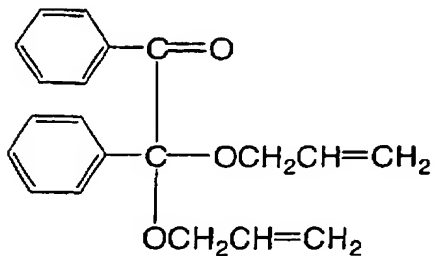


【0021】

特公昭47-23664 記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483 記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0022】

【化4】

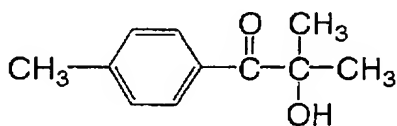


【0023】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0024】

【化5】

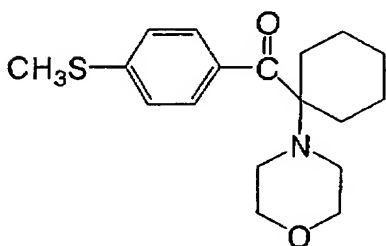
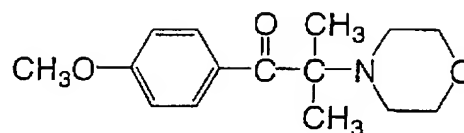
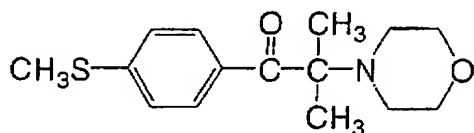


【0025】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0026】

【化6】

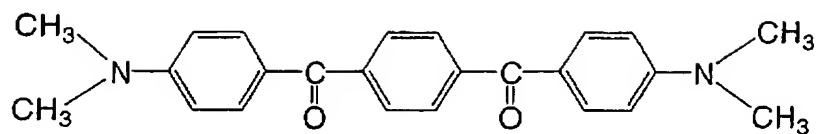


【0027】

特開平2-211452記載のp-ジメチルアミノベンゾイルベンゼン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0028】

【化7】

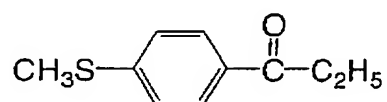


【0029】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0030】

【化8】

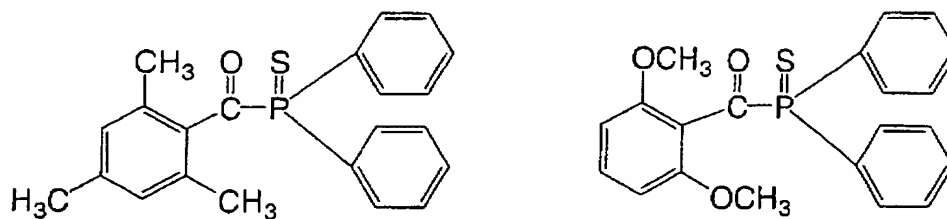


【0031】

特公平2-9597記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0032】

【化9】

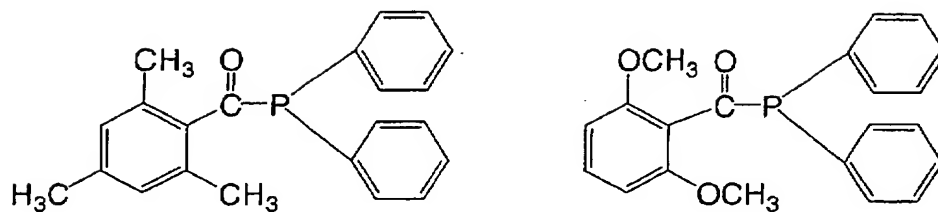


【0033】

特公平2-9596記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0034】

【化10】



【0035】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることができる。

【0036】

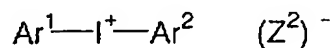
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b) オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化11】

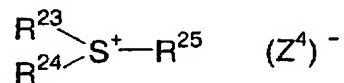
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0038】

一般式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する

場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z²)-はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0039】

一般式(2)中、Ar³は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(Z³)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0040】

一般式(3)中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0041】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0030]～[0033]、特開2001-305734号公報の段落番号[0048]～[0052]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号[0015]～[0046]に記載されたものなどを挙げることができる。

【0042】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(c)有機過酸化化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタートルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (クミ

ルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0043】

これらの中でも、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0044】

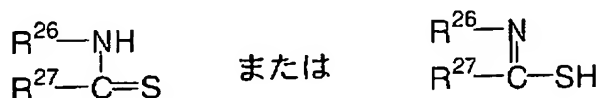
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0045】

【化12】

一般式 (4)



【0046】

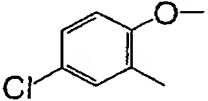
(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好

ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R²⁷は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0047】

【表 1】

No.	R^{26}	R^{27}
1	$-H$	$-H$
2	$-H$	$-CH_3$
3	$-CH_3$	$-H$
4	$-CH_3$	$-CH_3$
5	$-C_6H_5$	$-C_2H_5$
6	$-C_6H_5$	$-C_4H_9$
7	$-C_6H_4Cl$	$-CH_3$
8	$-C_6H_4Cl$	$-C_4H_9$
9	$-C_6H_4-CH_3$	$-C_4H_9$
10	$-C_6H_4-OCH_3$	$-CH_3$
11	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_2H_5$
12	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-CH_3$
13	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-C_2H_5$
14	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_4H_9$
15	$-(CH_2)_2-$	
16	$-(CH_2)_2-S-$	
17	$-CH(CH_3)-CH_2-S-$	
18	$-CH_2-CH(CH_3)-S-$	
19	$-C(CH_3)_2-CH_2-S-$	
20	$-CH_2-C(CH_3)_2-S-$	
21	$-(CH_2)_2-O-$	
22	$-CH(CH_3)-CH_2-O-$	
23	$-C(CH_3)_2-CH_2-O-$	
24	$-CH=CH-N(CH_3)-$	
25	$-(CH_2)_3-S-$	
26	$-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-$	
27	$-(CH_2)_3-O-$	
28	$-(CH_2)_5-$	
29	$-C_6H_4-O-$	
30	$-N=C(SCH_3)-S-$	
31	$-C_6H_4-NH-$	
32		

【0048】

(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリー
ルビイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-8
6516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフェ
ニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス
(o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾー
ル、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト
ラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4'
, 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス
(o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミ
ダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト
ラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4'
, 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオ
ロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げら
れる。

【0049】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシム
エステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-ア
セトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-
オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-
フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパ
ン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-
エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げ
られる。

【0050】

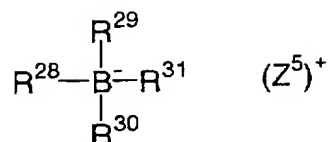
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化
合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0051】

【化 13】

一般式 (5)



【0052】

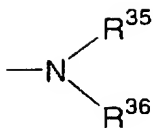
(一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なっているもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

【0053】

上記 R^{28} ～ R^{31} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1～18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアシル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0054】

【化 14】



【0055】

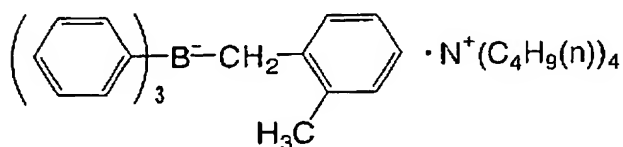
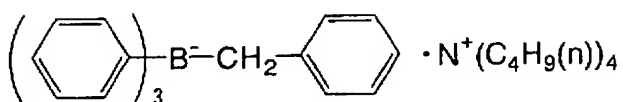
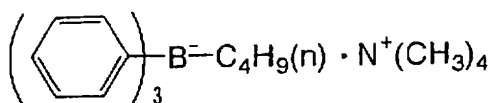
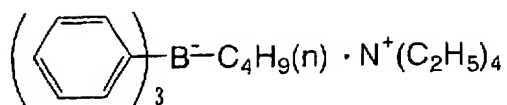
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0056】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0057】

【化 15】



【0058】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (h) アジニウム塩化合物としては、特開昭 63-138345 号、特開昭 63-142345 号、特開昭 63-142346 号、特開昭 63-143537 号並びに特公昭 46-42363 号記載の N-O 結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0059】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (i) 活性エステル化合物としては、特公昭 62-6223 記載のイミドスルホネート化合物、特公昭 63-14340 号、特開昭 59-174831 号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0060】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

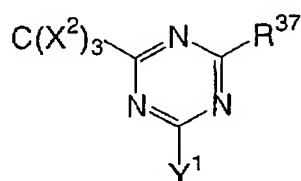
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

【0061】

【化16】

一般式(6)



【0062】

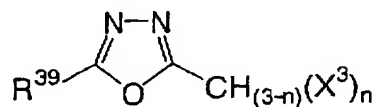
上記一般式(6)で表される化合物。

(一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{38}$ 、 $-\text{NR}^{38}$ 、 $-\text{OR}^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、 R^{37} は $-\text{C}(\text{X}^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0063】

【化17】

一般式(7)



【0064】

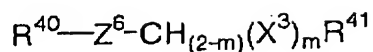
上記一般式(7)で表される化合物。

(一般式(7)中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は1~3の整数である。)

【0065】

【化18】

一般式(8)



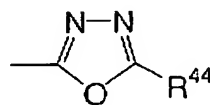
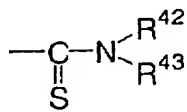
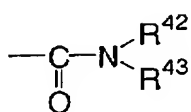
【0066】

上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0067】

【化19】



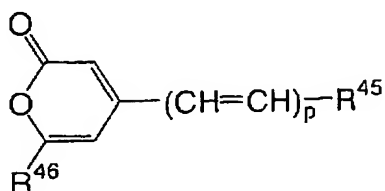
【0068】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

【0069】

【化20】

一般式(9)



【0070】

上記一般式(9)で表される化合物。

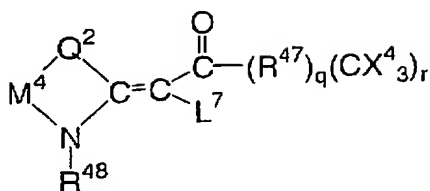
(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニ

ル基であり、p は 1、2 又は 3 である。)

【0071】

【化21】

一般式 (10)



【0072】

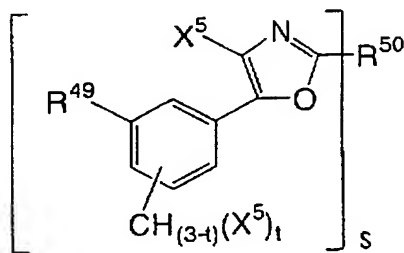
上記一般式 (10) で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式 (10) 中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又は $N-R$ 基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は 1, 2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の 2 価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は 2 である。)

【0073】

【化22】

一般式 (11)



【0074】

上記一般式 (11) で表わされる 4-ハロゲノ-5- (ハロゲノメチル-フェ

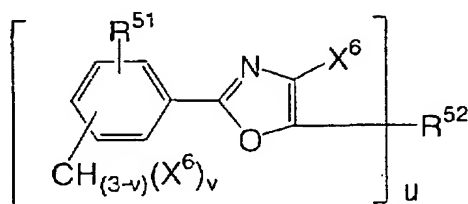
ニル) - オキサゾール誘導体。

(一般式 (11) 中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1 ~ 3 の整数であり、 s は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_3-t X^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0075】

【化23】

一般式 (12)



【0076】

上記一般式 (12) で表わされる 2 - (ハロゲノメチルフェニル) - 4 - ハロゲノ - オキサゾール誘導体。

(一般式 (12) 中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1 ~ 3 の整数であり、 u は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_3-v X^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

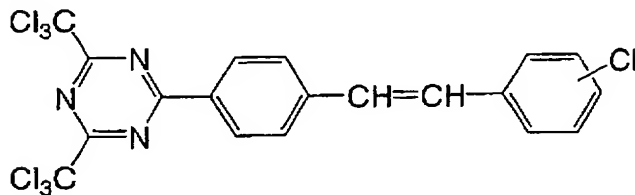
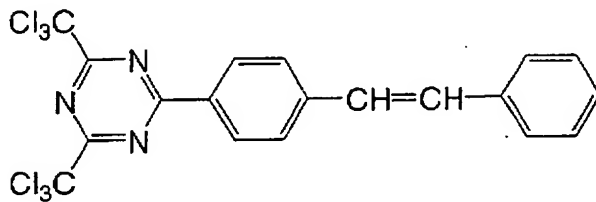
【0077】

このような炭素 - ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2 - フェニル 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - クロルフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (2', 4' - ジクロルフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - n - ノニル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - ト

リアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0078】

【化24】



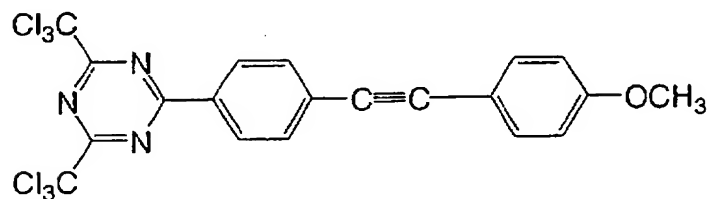
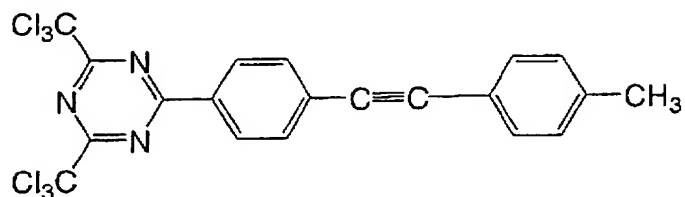
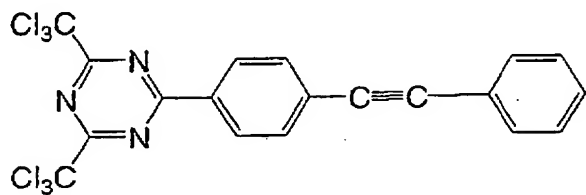
【0079】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、15

27 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0080】

【化25】

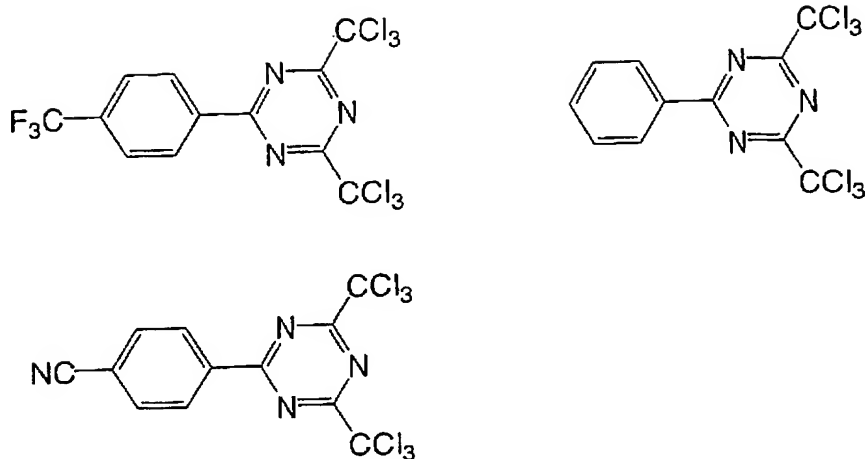


【0081】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0082】

【化 26】

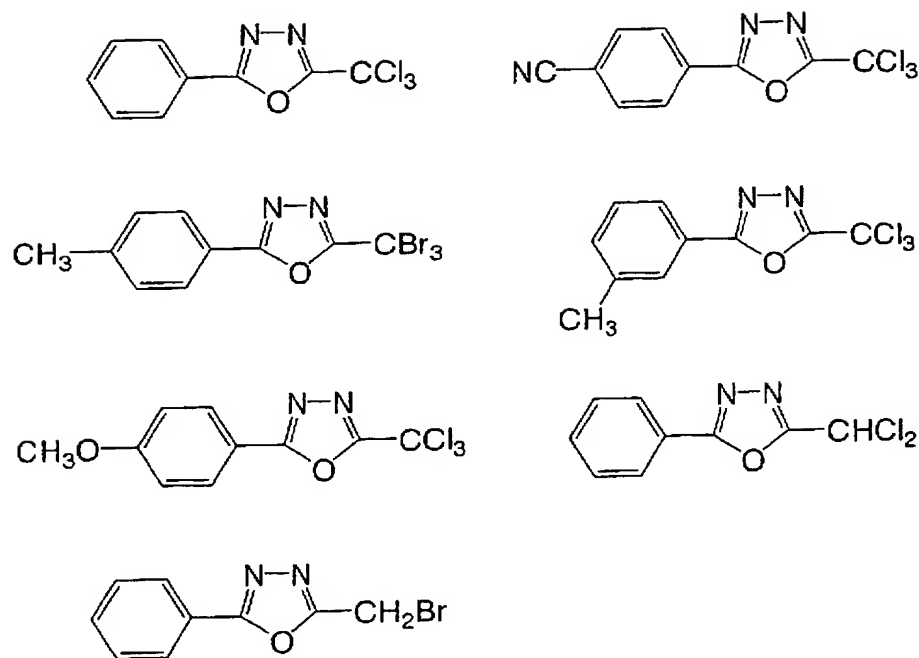


【0083】

或いは更に、M. P. H u t t、E. F. E l s l a g e r 及び L. M. H e r b e l 著「J o u r n a l o f H e t e r o c y c l i c c h e m i s t r y」第7巻（No. 3）、第511頁以降（1970年）に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0084】

【化 27】



【0085】

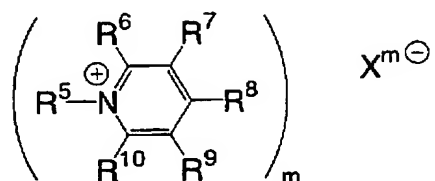
(k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、下記一般式 (13) で表される化合物を挙げることができる。

【0086】

【化 28】

一般式 (13)



【0087】

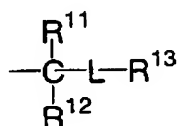
(一般式 (13) 中、好ましくは、 R^5 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキ

ニル基、又は置換アルキニル基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表し、少なくとも一つは、下記一般式(14)で表される構造の基を有する。また、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。更に、 X は対アニオンを表す。 m は1～4の整数を表す。)

【0088】

【化29】

一般式(14)



【0089】

(一般式(14)中、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を表し、 R^{11} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して環を形成してもよい。 L はヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。)

【0090】

一般式(13)における R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、より好ましくは、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スホナト基、置換スルフィ

ニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基、シリル基のいずれかであるものを使用することができる。また、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。

【0091】

次に、一般式(13)における、 R^5 の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基の好ましい例を以下に示す。

【0092】

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0093】

置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-ア

ルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基（以下、カルボキシラートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO₃H）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩

基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0094】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェ

ニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0095】

上述のアシル基 (R^4CO-) としては、 R^4 が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。

【0096】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

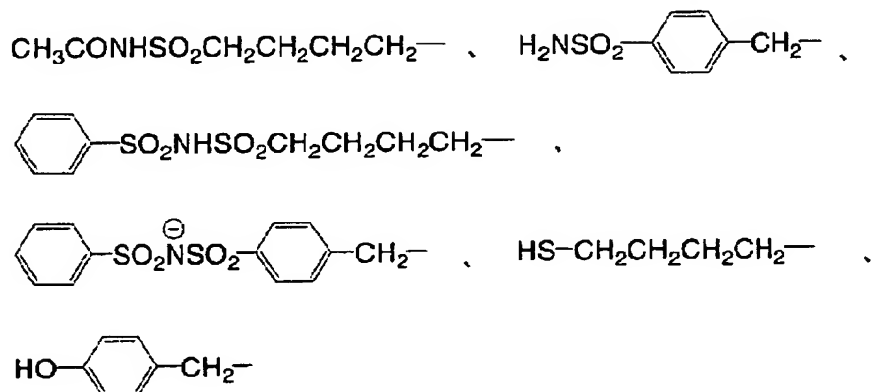
【0097】

好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニル

ブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリル
 オキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカル
 ボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシ
 カルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチ
 ル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチ
 ル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(ス
 ルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ス
 ルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル
 基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイル
 プロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基

【0098】

【化30】



【0099】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェ
 ニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基
 、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプ
 ロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチル
 ベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シン
 ナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルア
 リル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、

3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0100】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0101】

置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。

【0102】

これらの置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、

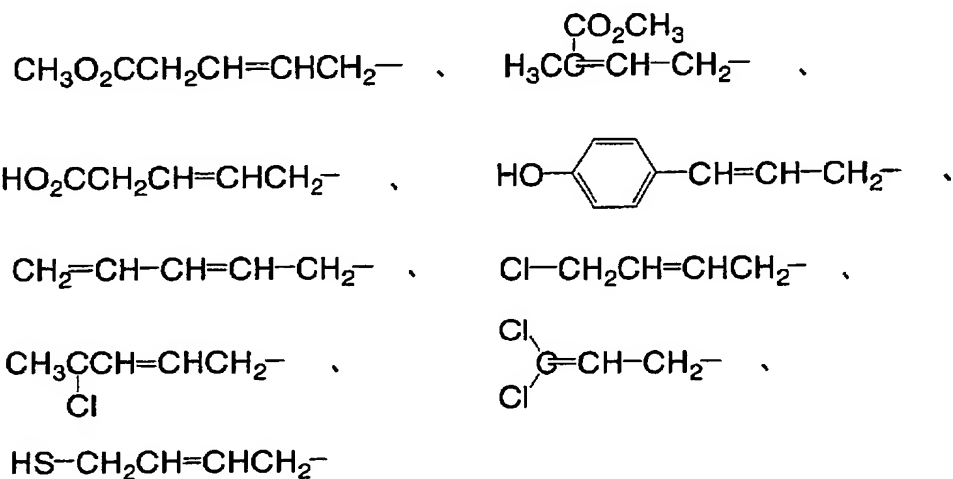
N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0103】

アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては、

【0104】

【化31】



【0105】

等を挙げることができる。

アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基

は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0106】

次に、一般式(13)における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} のうちの、一般式(14)で表される構造以外の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基の好ましい例としては、前述の R^5 の例として挙げたものを挙げることができる。

【0107】

置換オキシ基($R^{14}O-$)としては、 R^{14} が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げるができる。これらにおけるアルキル基、並びにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基並びに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基($R^{15}CO-$)としては、 R^{15} が、先に挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基のものを挙げるができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。

【0108】

好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ

基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメチルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブromoフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0109】

置換チオ基 ($R^{16}S-$) としては R^{16} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、並びにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0110】

置換アミノ基 ($R^{17}NH-$ 、 $(R^{18})(R^{19})N-$) としては、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、 N -アルキルアミノ基、 N 、 N -ジアアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N 、 N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアアルキル- N -アルキルウレイド基

、N' , N' -ジアルキル-N-アリアルウレイド基、N' -アリアル-N-アルキルウレイド基、N' -アリアル-N-アリアルウレイド基、N' , N' -ジアリアル-N-アルキルウレイド基、N' , N' -ジリアル-N-アリアルウレイド基、N' -アルキル-N' -アリアル-N-アルキルウレイド基、N' -アルキル-N' -アリアル-N-アリアルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリアル基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリアル基、置換アリアル基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリアルアシルアミノ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前述のとおりである。

【0111】

これらのうち、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリアルアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0112】

置換カルボニル基 ($R^{20}-CO-$) としては、 R^{20} が一価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N, N-ジアリアルカルバモイル基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリアル基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリアル基、置換アリアル基として示したものを挙げるができる。

【0113】

これらのうち、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N' , N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基並びにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0114】

置換スルフィニル基 ($R^{21}-SO-$) としては R^{21} が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。これらのうち、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0115】

置換スルホニル基 ($R^{25}-SO_2-$) としては、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0116】

スルホナト基 (SO_3^-) は前述のとおり、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0117】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つ若しくは二つが他の有機オキシ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、並びにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0118】

ホスホナト基 ($-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$) とは前述のとおり、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) の、酸第一解離若しくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0119】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキシ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウ

ム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0120】

シリル基 ($(\text{R}^{23}) (\text{R}^{24}) (\text{R}^{25}) \text{Si}-$) としては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できるが、好ましい例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基のものを挙げることができる。好ましいシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0121】

以上に、挙げた R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} の例の内、より好ましいものとしては、水素原子、ハロゲン原子 ($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、シアノ基が挙げられ、更により好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換カルボニル基を挙げることができる。

【0122】

次に、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成する場合の例を示す。このような例としては、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して飽和、若しくは不飽和の脂肪族環を形成するものを挙げることができ、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく(置換基の例としては、先に R^8 、 R^{11} の例として挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる)、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シ

クロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1, 3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1, 3-ジオキサペンテン環、シクロ-1, 3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサシエン環、テトラヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0123】

次に、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して芳香族環を形成する例としては、これらが結合する炭素原子を含むピリジン環と協同して、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ベンズキノリン環、ベンズイソキノリン環をなすものを挙げることができ、より好ましくはキノリン環をなすものが挙げられる。また、これらは構成する炭素原子上に置換基を有していてもよい（置換基の例としては、前述の置換アルキル基上の置換基を挙げることができる）。

【0124】

次に、一般式(14)における R^{12} 、 R^{13} の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、並びに置換アルキニル基の好ましい例としては、前述の R^5 の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{12} 、 R^{13} のより好ましいものは、水素原子、アルキル基である。

【0125】

次に、一般式(14)における R^{11} の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、並びに置換アミノ基の好ましい例としては、前述の R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{11} のより好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基である。

【0126】

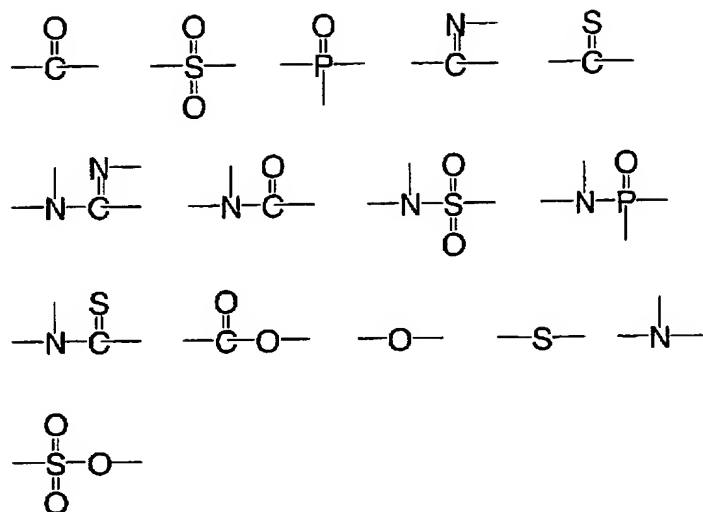
また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して飽和又は不飽和の脂肪族環を形成してもよく、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく（置換基の例としては、先に挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサペンテン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサジエン環、ペルヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0127】

次に、一般式(14)におけるLについて説明する。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表し、具体的には以下の部分構造を有するものである。

【0128】

【化 3 2】

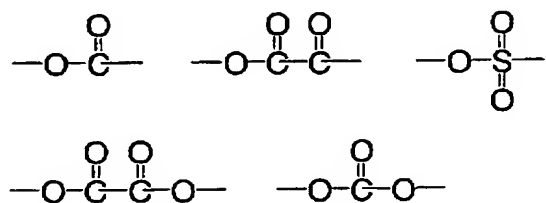


【0 1 2 9】

ここで、「以下の部分構造を有する」とは、連結基、或いは末端基としてのLが上記部分構造を少なくとも1つ有することを意味し、上記部分構造を複数有するものであってもよい。従って、Lは、上記部分構造自体であってもよく、更にこれらを複数個連結した基、或いは、上記部分構造と他の炭化水素基等をとを連結した基等であってもよい。特に好ましいL'の具体例としては、以下に示す構造が挙げられる。

【0 1 3 0】

【化 3 3】

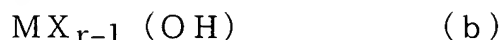


【0 1 3 1】

次に、一般式(13)における対アニオン X^{m-} の好ましい例について詳述する。 X^{m-} の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、スルホン酸イオン、有機ホウ素アニオン、過塩素酸イオン(ClO_4^-)並びに

一般式 (a) 又は (b) で表されるアニオンが挙げられる。

【0132】



(一般式 (a)、(b) 中、Mは、ホウ素原子、リン原子、砒素原子、又はアンチモン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、rは4～6の整数を表す。)

【0133】

スルホン酸イオンの好ましい例としては、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン (TsO⁻)、p-スチレンスルホン酸イオン、β-ナフトキノン-4-スルホン酸イオン、アントラキノ-1, 5-ジスルホン酸イオン、アントラキノ-1, 8-ジスルホン酸イオン、アントラキノ-1-スルホン酸イオン、アントラキノ-2-スルホン酸イオン、キノリン-8-スルホン酸イオン、ヒドロキノンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフタレンスルホン酸イオン、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフトール-6-スルホン酸イオン、ジブチルナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、m-ベンゼンジスルホン酸イオン、p-フェノールスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸イオン、4-アセチルベンゼンスルホン酸イオン、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸イオン、o-ベンズアルデヒドスルホン酸イオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸イオン、ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホン酸イオン、メシチレンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン等が挙げられる。

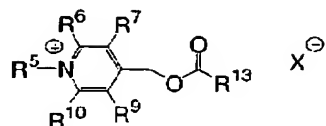
【0134】

以下に、一般式 (13) で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

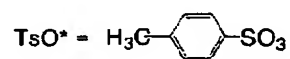
【0135】

【表 2】

(A型)

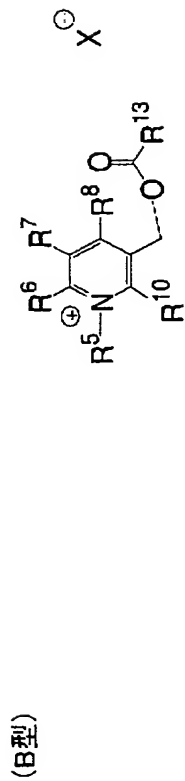


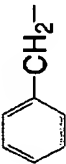

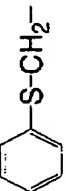
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁹	R ¹⁰	R ¹³	X
II-1		H	H	H	H	Ph-	PF ₆
II-2	H-	H	H	H	H	Ph-	Cl
II-3	CH ₃ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-4	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-5		H	H	H	H	Ph-	BF ₄
II-6	CH ₃ -CH=CH-	H	H	H	H		BF ₄
II-7	CH ₃ -CH≡CH-	H	H	H	H		PF ₆
II-8	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		BF ₄
II-9	C ₈ H ₁₇ -	H	H	H	H		TsO*
II-10		H	H	H	H		PF ₆
II-11		H	H	H	H		PF ₆
II-12		H	H	H	H		BF ₄
II-13		H	H	H	H		BF ₄
II-14		H	CH ₃	CH ₃	H		BF ₄
II-15		Cl	H	H	H		SbF ₆
II-16	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-O-	TsO*
II-17	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-	TsO*
II-18		H	H	H	H	(t)Bu-	BF ₄
II-19	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		TsO*



【0136】

【表 3】

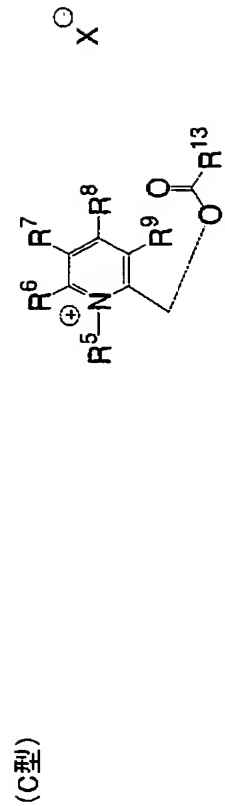


	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ¹⁰	R ¹³	X
II-20	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-21	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-	PF ₆
II-22		H	H	H	H	Ph-	BF ₄
II-23		H	H	H	H		PF ₆
II-24	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-25	C ₇ H ₁₅ -	CH ₃	H	H	CH ₃	Ph-	PF ₆
II-26	C ₇ H ₁₅ -	Cl	H	H	H	Ph-	BF ₄



【0137】

【表 4】



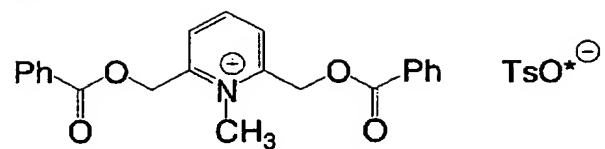
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹³	X
II-27	(t)Bu-CH ₂ -	H	H	H	H	-S-CH ₂ -	PF ₆
II-28	(t)Bu-CH ₂ -	Cl	H	H	(t)Bu	-S-CH ₂ -	Br
II-29	-CH ₂ -	H	H	H	H	CH ₃ -CH=CH-	PF ₆
II-30	-CH ₂ -	H	H	H	H	CH ₂ =CH-CH ₂ -	BF ₄
II-31	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	ClO ₄
II-32	-CH ₂ -	H	H	H	H	-NO ₂	SbF ₆
II-33	CH ₃	H	H	H		C ₅ H ₁₁ -	ClO ₄
II-34	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		SbF ₆

【0138】

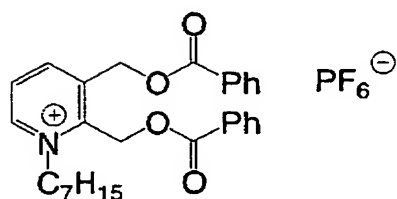
【化 3 4】

(D型)

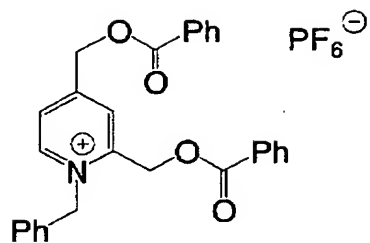
(II-35)



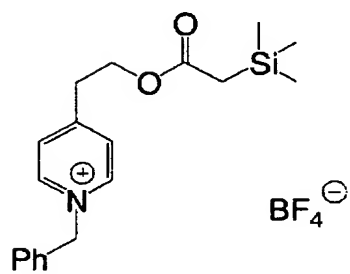
(II-36)



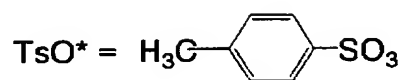
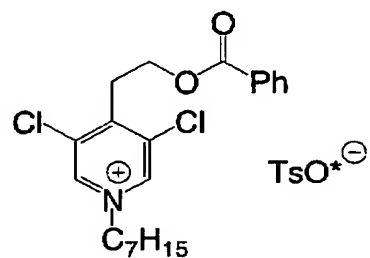
(II-37)



(II-38)



(II-39)

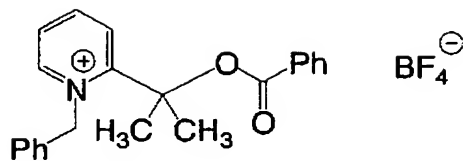


【0139】

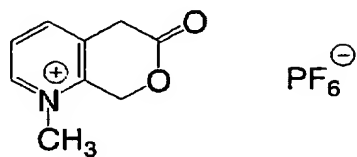
【化 35】

(D型)

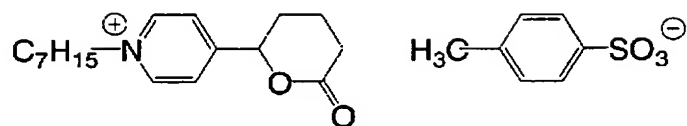
(II-40)



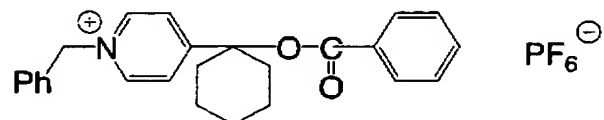
(II-41)



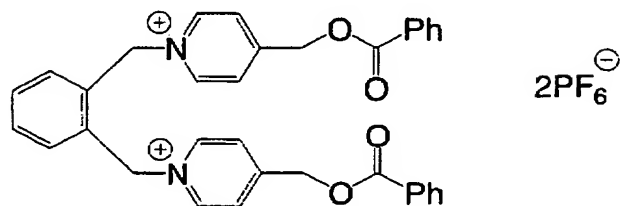
(II-42)



(II-43)



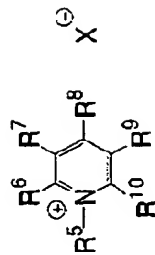
(II-44)

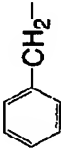
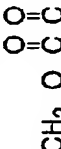
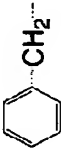
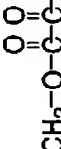

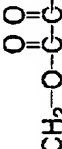
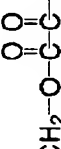
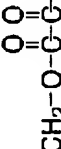
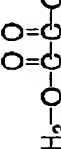
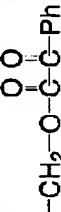


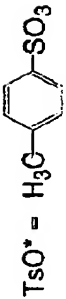
【0140】

【表 5】

(E型)



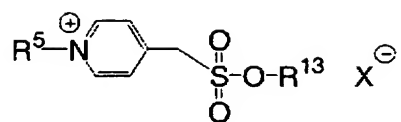
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45	 -CH ₂ -	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-46	 -CH ₂ -	Cl	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	TsO*
II-47	 -CH ₂ -	H	CH ₃	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-CH ₃	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	 -CH ₂ -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆







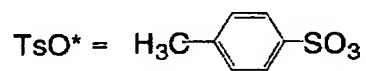
【 0 1 4 1 】

【表 7】

(F型)



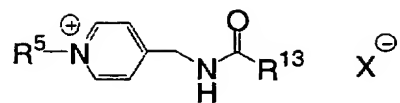
	R^5	R^{13}	X
II-58	 -CH ₂ -	Ph-	PF ₆
II-59	 -CH ₂ -	 -CH ₂ -	TsO*
II-60	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	PF ₆
II-61	C ₇ H ₁₅ -	C ₅ H ₁₁ -	PF ₆
II-62	CF ₃ -  -CH ₂ -	Ph-	TsO*





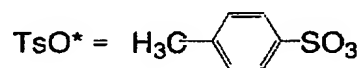
【0143】

【表 8】

(G型)



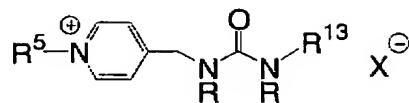
	R^5	R^{13}	R	X
II-63	 -CH ₂ -	CH ₃ -	H	PF ₆
II-64	 -CH ₂ -	Ph-	H	PF ₆
II-65	H	Ph-	CH ₃	TsO*
II-66	C ₇ H ₁₅ -	CH ₃ -	H	BF ₄
II-67	C ₇ H ₁₅ -	Pr-	H	PF ₆



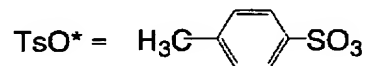
【0144】

【表 9】

(H型)



	R^5	R^{13}	R	X
II-68		(n)Bu-	H	PF ₆
II-69		Ph-	CH ₃	PF ₆
II-70	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	H	TsO*
II-71	C ₇ H ₁₅ -		H	PF ₆
II-72	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃	BF ₄

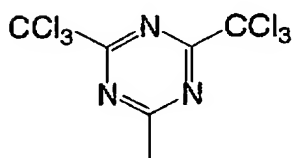
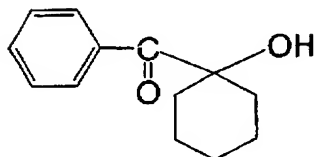
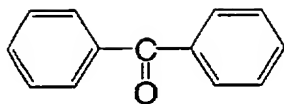


【0145】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

【0146】

【化 3 6】



【0147】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0148】

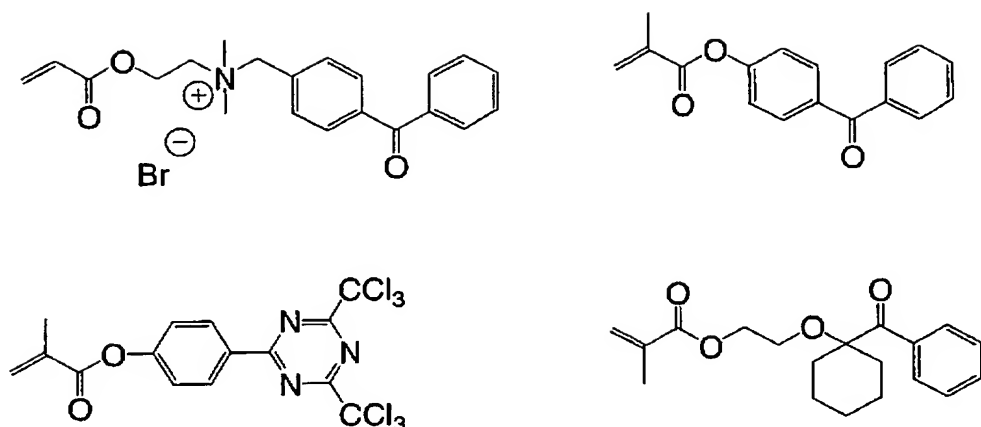
これらの重合開始能を有する構造をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0149】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0150】

【化 37】



【0151】

(架橋性基を有する共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）がペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0152】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0153】

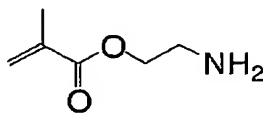
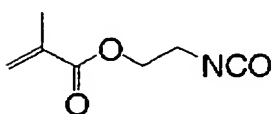
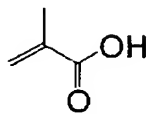
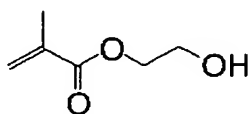
これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0154】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0155】

【化38】



【0156】

(その他の共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーには、重合開始層の親／疎水性制御等のために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。また、開始剤成分としてベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系では、共重合性成分としてイソプロピルメタクリレートを入れると、開始効率が上昇する。また、この第3の共重合成分は2種類以上用いてもよい。

【0157】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分(A)と、架橋性基を有する共重合成分(B)と、の共重合モル比としては、(A)が5モル%以上、かつ、(B)が10モル%以上であることが好ましく、(A)が5～50モル%、かつ、(B)30～70モル%であることがより好ましく、(A)が10～20モル%、かつ、(B)30～40モル%であることが更に好ましい。ここで、重合開始基が5モル%よりも少ない場合、重合開始機能

が制限されるため重合性が低くなってしまう場合がある。また、架橋性基が10モル%よりも少ない場合、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0158】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量が1万より小さいと、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0159】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0160】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

本発明において、特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、架橋剤を用いることが好ましい。特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が-NCOである場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0161】

また、架橋剤を併用する方法に用いられる架橋剤としては、特定重合開始ポリマー中の架橋性基との組み合わせを考慮すれば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

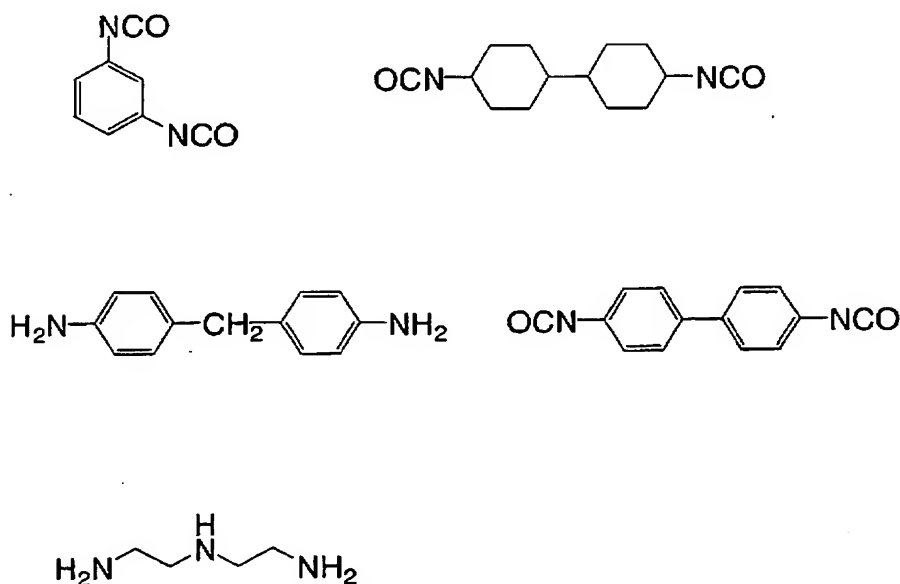
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH₂, 多価イソシアネート)、(−NH₂, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

【0162】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0163】

【化39】



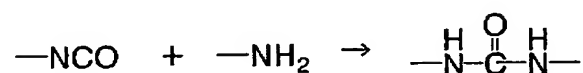
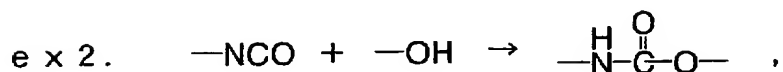
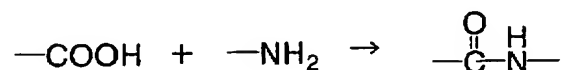
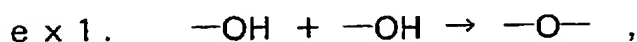
【0164】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応

が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。

【0165】

【化40】



【0166】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して0.01～50当量であることが好ましく、0.01～10当量であることがより好ましく、0.5～3当量であることが更に好ましい。架橋剤の添加量がこの上限値より少ない場合、架橋度が低くなり、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる。また、架橋剤の添加量がこの上限値より多い場合、未反応の架橋成分が重合開始層中に残留し、モノマー溶液に溶出するなどして重合反応に悪影響を与える。

【0167】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、後述する支持体上に、特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、調製した塗布液を塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0168】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0169】

重合開始層の塗布量は、乾燥後の重量で、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、更に、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布量 0.1 g/m^2 未満では十分な重合開始能を発現できず、グラフト重合が不十分となり、所望の強固なグラフト構造が得られない懸念があり、塗布量が 20 g/m^2 を超えると膜性が低下する傾向になり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

なお、このようにして形成された重合開始層は、後述の支持体を兼ねていてもよく、また必要に応じて重合開始層の高分子化合物層が設けられる面とは反対の面に支持体を設けてよい。

【0170】

<重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層>

本発明における高分子化合物層は、重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は放射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物を下記に示すグラフト重合により形成することを特徴とする。

【0171】

〔グラフト重合〕

本発明における高分子化合物層の形成方法には、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。また、本発明におけるグラフト重合は、高分子化合物鎖上の活性種に、所望のポリマーを結合させてなるグラフト重合体を合成する方法も含むものである。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

【0172】

グラフト重合は、通常、基材を構成するPETなどの高分子表面を直接、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、本発明における親水性表面を得ることができる。本発明においては、基材表面に予め重合開始層を形成するため、このような活性点の形成が低エネルギーで容易に行うことができ、かつ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より高い親水性を有する親水性表面を形成することができる。

【0173】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する親水性化合物を結合（及び重合）させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できる

が、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。

即ち、エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250nm以上800nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などがあげられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0174】

以下、本発明における高分子化合物層を構成する熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物について説明する。

極性変換基としては、疎水性から親水性に変化する官能基と、親水性から疎水性に変化する官能基の2種類がある。

【0175】

(疎水性から親水性に変化する官能基)

疎水性から親水性に変化する官能基としては、文献記載の公知の官能基を挙げることができる。

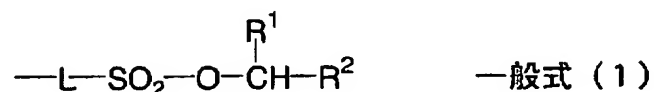
これらの官能基の有用な例は、特開平10-282672記載のアルキルスルホン酸エステル、ジスルホン、スルホンイミド、EP0652483、WO92/9934記載のアルコキシアルキルエステル、H. I t oら著、Mac r o r n o l e c u l e s, v o l. 21, p p. 1477記載のt-ブチルエステル、その他、シリルエステル、ビニルエステルなどの文献記載の酸分解性基で保護されたカルボン酸エステルなどを挙げることができる。ただし、これらの官能基に限定される訳ではない。これらの内、特に優れているのは下記に示される2級のアルキルスルホン酸エステル基、3級のカルボン酸エステル基、及び下記に示されるアルコキシアルキルエステル基である。

【0176】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れている 2 級のアシルスルホン酸エステル基としては、下記一般式 (1) で表されるものである。

【0177】

【化 4 1】



【0178】

(一般式 (1) 式中、L はポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル基を表す。また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。)

【0179】

前記一般式 (1) の R¹、R² は置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換アリール基を表し、また、R¹、R² はそれが結合している 2 級炭素原子 (CH) と共に環を形成してもよい。R¹、R² が置換若しくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 から 25 までのものが好適に用いられる。R¹、R² が置換若しくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数 6 から 19 のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数 3 ~ 20、ヘテロ原子数 1 ~ 5 を含むものが用いられる。

【0180】

R¹、R² が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメト

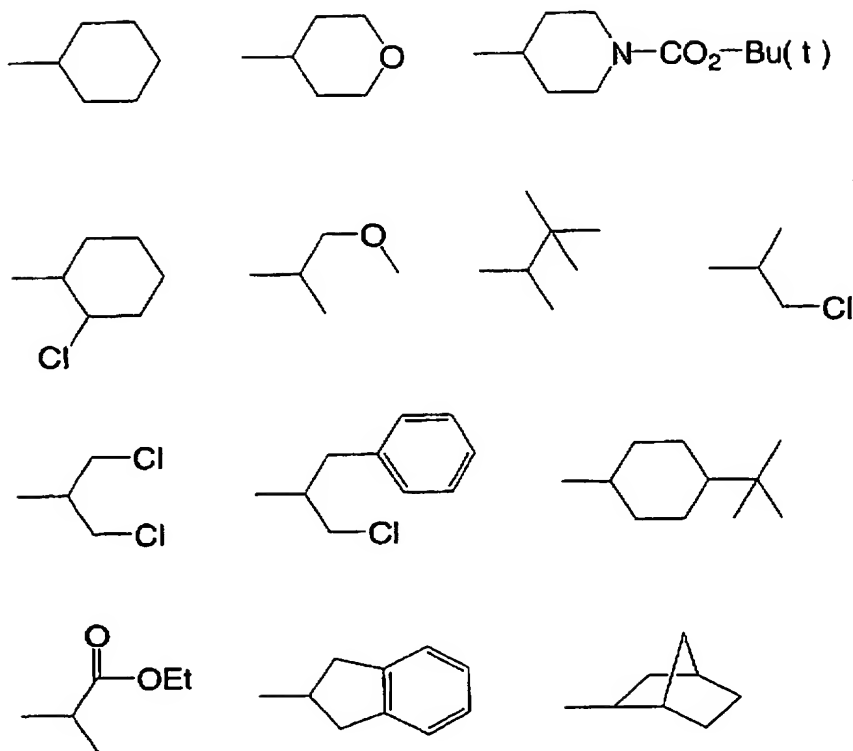
キシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；*t*-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；*t*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリアル基；ピリジル基のようなヘテロアリアル基等を挙げることができる。また、 R^1 、 R^2 が置換アリアル基であるとき、置換基としては、前述したものの他にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

【0181】

上記の R^1 、 R^2 としては、感材の保存安定性に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換されたアルキル基、若しくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などのアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換されたアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CHR^1R^2$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

【0182】

【化 4 2】

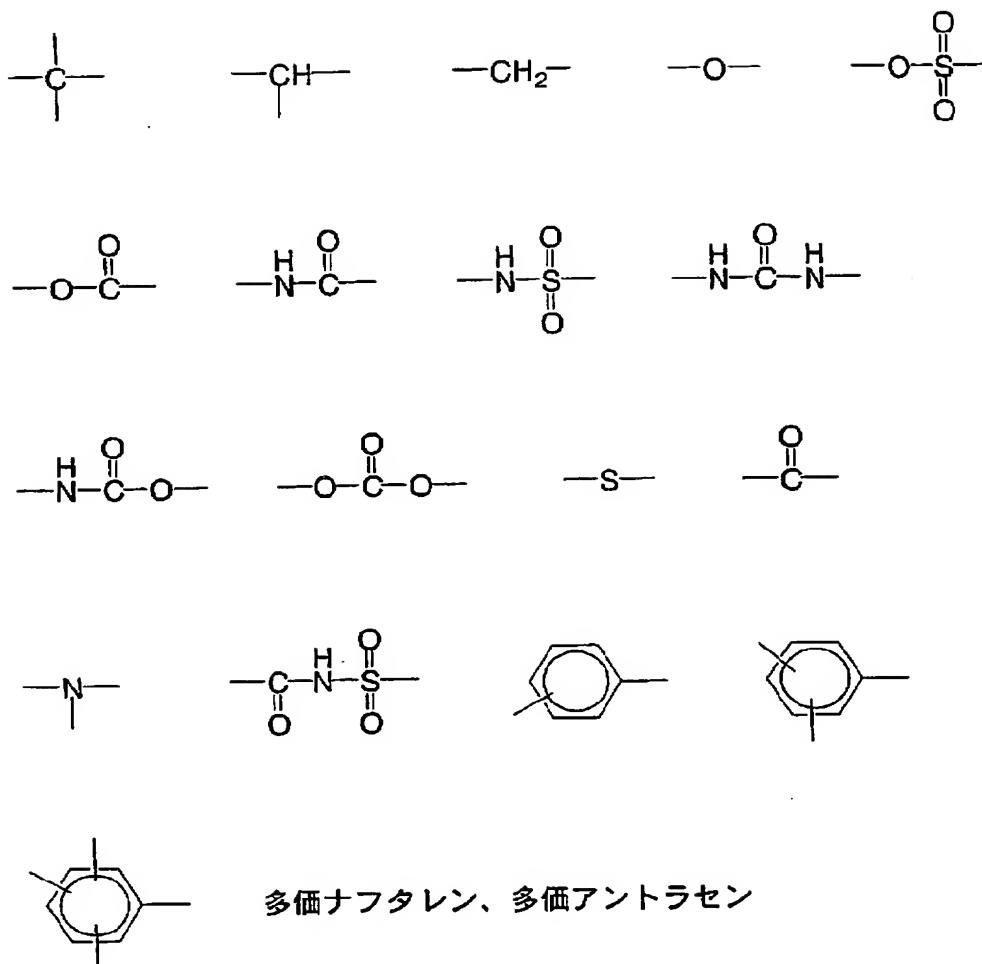


【0183】

また、前記一般式 (1) の L で表される非金属原子からなる多価の連結基とは、1 から 60 個までの炭素原子、0 個から 10 個までの窒素原子、0 個から 50 個までの酸素原子、1 個から 100 個までの水素原子、及び 0 個から 20 個までの硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0184】

【化 4 3】



【0185】

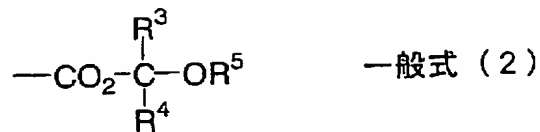
多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1から20までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を用いることができる。

【0186】

本発明において、疎水性から親水性に変化する官能基として特に優れているアルコキシアルキルエステル基としては、下記一般式(2)で表されるものである。

【0187】

【化44】



【0188】

式中R³は水素原子を表し、R⁴は水素原子又は炭素数18個以下のアルキル基を表し、R⁵は炭素数18個以下のアルキル基を表す。また、R³、R⁴及びR⁵の内の2つが結合して間を形成してもよい。特に、R⁴及びR⁵が結合して5又は6員環を形成することが好ましい。

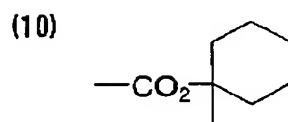
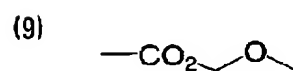
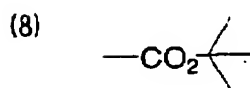
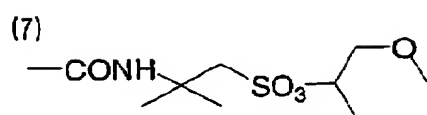
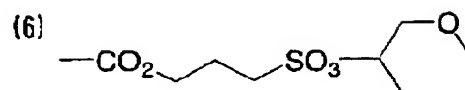
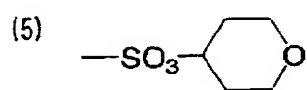
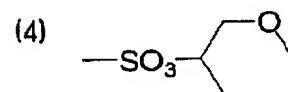
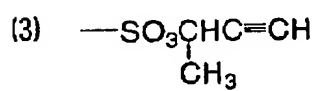
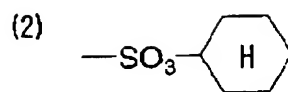
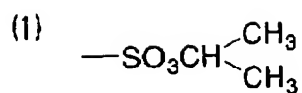
【0189】

以上、本発明における疎水性から親水性に変化する官能基としては、一般式(1)で表される2級のアシルスルホン酸エステル基が特に好ましい。

前記一般式(1)～(2)で表される官能基の具体例を以下に示す。

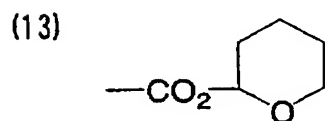
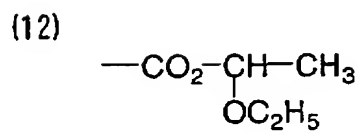
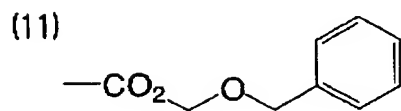
【0190】

【化 4 5】



【0191】

【化 4 6】



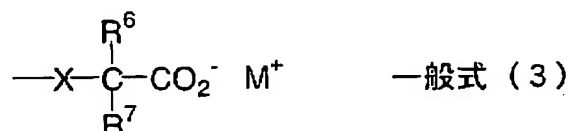
【0192】

(親水性から疎水性に変化する官能基)

本発明において、熱、酸又は輻射線により親水性から疎水性に変化する官能基としては、公知の官能基を挙げることができ、特に限定されないが、下記一般式(3)で示されるカルボン酸基及びカルボン酸塩基が好適なものとして挙げられる。

【0193】

【化47】



【0194】

(式中、Xは-O-、-S-、-Se-、-NR⁸-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-、-SiR⁸R⁹-、-CS-を表し、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は各々独立して1価の基を表し、Mは陽電荷を有するイオンを表す。)

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹の具体例としては、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R¹⁰、-OR¹⁰、-OCOR¹⁰、-OCOOR¹⁰、-OCONR¹⁰R¹¹、-OSO₂R¹⁰、-COR¹⁰、-COOR¹⁰、-CONR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰R¹¹、-NR¹⁰-COR¹¹、-NR¹⁰-COOR¹¹、-NR¹⁰-CONR¹¹R¹²、-SR¹⁰、-SOR¹⁰、-SO₂R¹⁰、-SO₃R¹⁰等が挙げられる。

R¹⁰、R¹¹、R¹²としては、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0195】

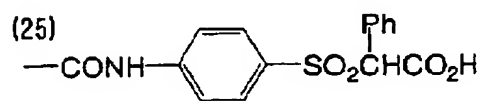
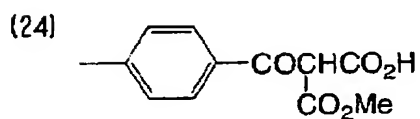
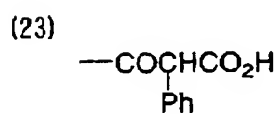
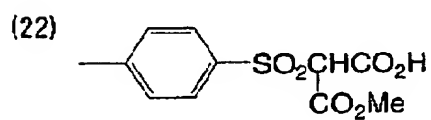
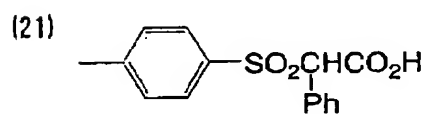
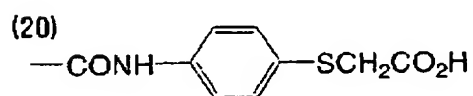
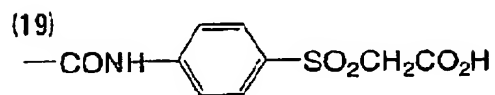
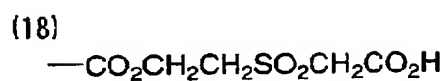
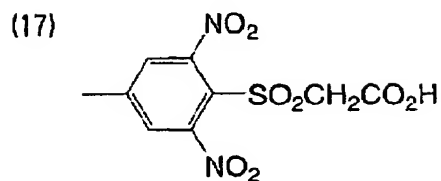
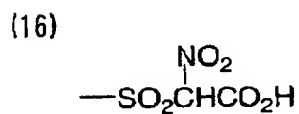
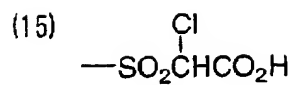
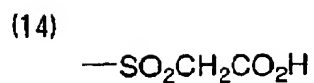
これらのうち、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹として好ましいのは、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基である。

Mの具体例としては、前述のような陽電荷を有するイオンが挙げられる。

前記一般式(3)で表される官能基の具体例を以下に示す。

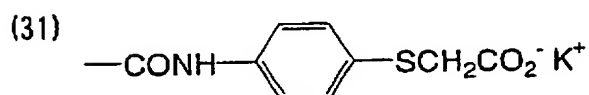
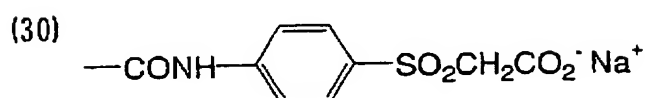
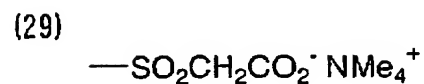
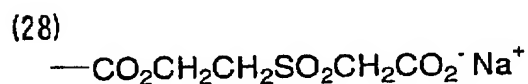
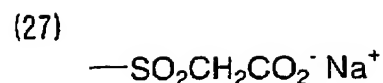
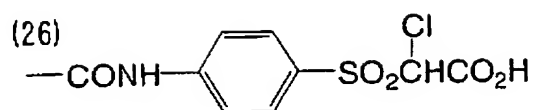
【0196】

【化 48】



【 0 1 9 7 】

【化 49】



【0198】

本発明における極性変換基を有する高分子化合物は、上記のような官能基を有するモノマー 1 種の単独重合体であっても、2 種以上の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、他のモノマーとの共重合体であってもよい。

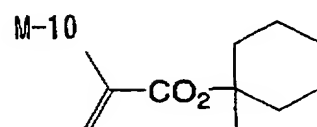
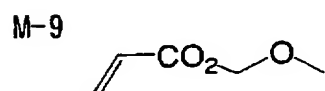
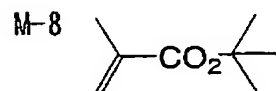
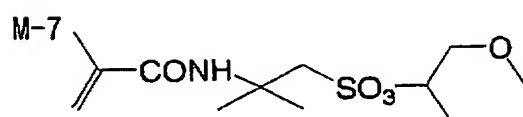
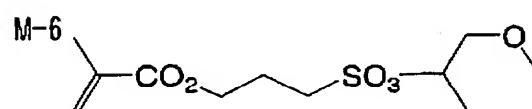
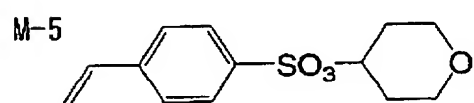
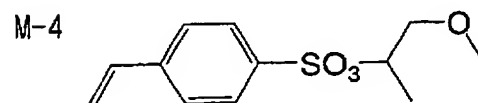
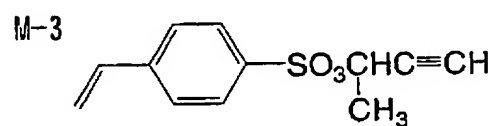
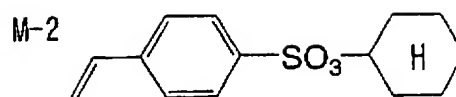
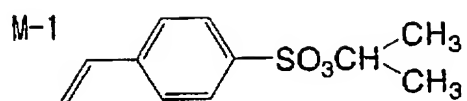
また、本発明における高分子化合物層の形成方法の具体例としては、支持体上に設けられた上記重合開始層を、上記極性変換基を有し、かつ、重合性基を有するモノマー溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該モノマーを直接結合及び重合させる方法が用いられる。更に、本発明における高分子化合物層は、予め、極性変換基を有する高分子化合物を重合又は共重合させたものを、重合開始層に形成された活性種に結合させることにより形成されてもよい。

なお、上記のような官能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

(前記一般式 (1) ~ (2) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

【0199】

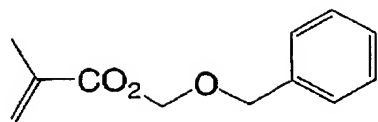
【化 50】



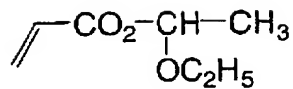
【0200】

【化 5 1】

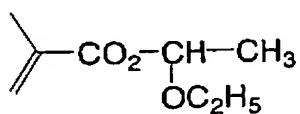
M-11



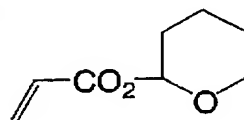
M-12



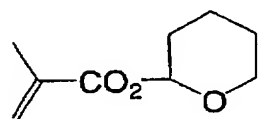
M-13



M-14



M-15



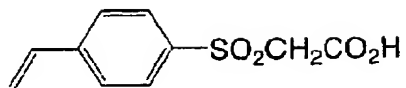
【0201】

(前記一般式 (3) で表される官能基を有するモノマーの具体例)

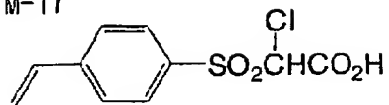
【0202】

【化 5 2】

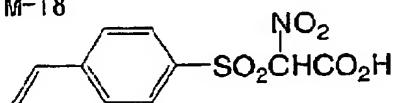
M-16



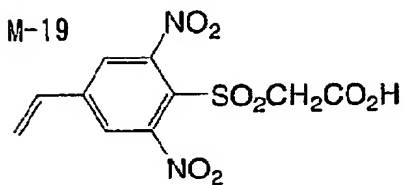
M-17



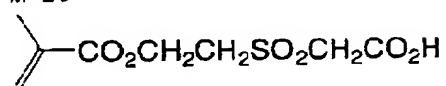
M-18



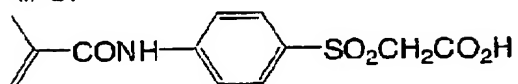
M-19



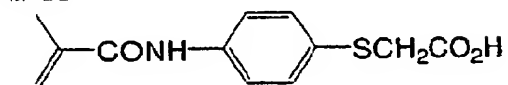
M-20



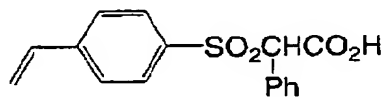
M-21



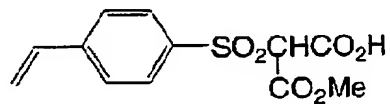
M-22



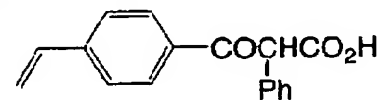
M-23



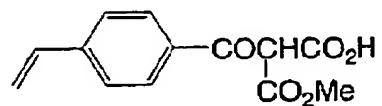
M-24



M-25

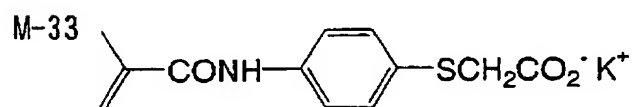
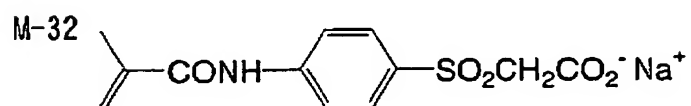
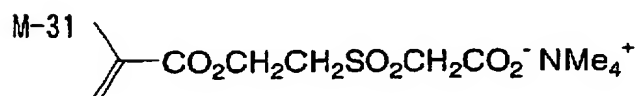
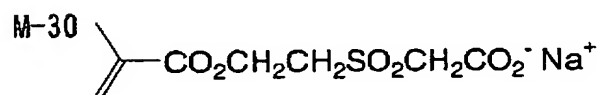
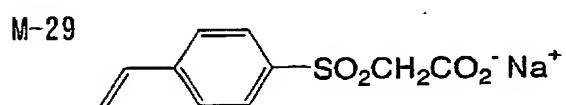
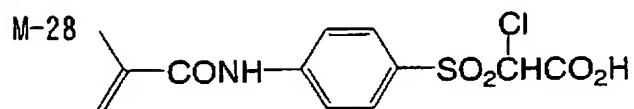
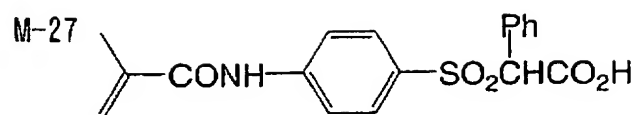


M-26



【 0 2 0 3 】

【化 5 3】



【 0 2 0 4 】

< 光熱変換物質 >

本発明の平版印刷版用原版を I R レーザーなどで画像記録する場合には、該光

エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換物質を該平版印刷版用原版のどこかに含有させておくことが好ましい。該光熱変換物質を含有させておく部分としては、例えば、支持体、重合開始層、高分子化合物層のいずれか、若しくは重合開始層と支持体との間に設けた中間層に添加してもよい。

【0205】

本発明の平版印刷版用原版において、含有させてもよい光熱変換物質としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0206】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0207】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリールベンゾ（チオ

）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0208】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0209】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポ

リイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0210】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の光熱変換物質含有層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると光熱変換物質含有層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0211】

これらの染料又は顔料は、光熱変換物質含有層全固形分の $0.01\sim 50$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5\sim 10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $3.1\sim 10$ 重量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が 0.01 重量%未満であると感度が低くなり、また 50 重量%を越えると光熱変換物質含有層の膜強度が弱くなる。

【0212】

<支持体>

本発明の平版印刷版用原版に使用される支持体は、特に制限はないが、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレ

ート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも、ポリエステルフィルムが特に好ましい。

本発明に使用される好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.8mmである。

【0213】

なお、本発明の平版印刷版用原版に使用される支持体が、前記重合開始層と兼ねている場合は、前記下層について詳述したものを用いることができる。

【0214】

【実施例】

以下、本発明を以下の実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0215】

[実施例1]

[ネガ型平版印刷版原版Aの作製]

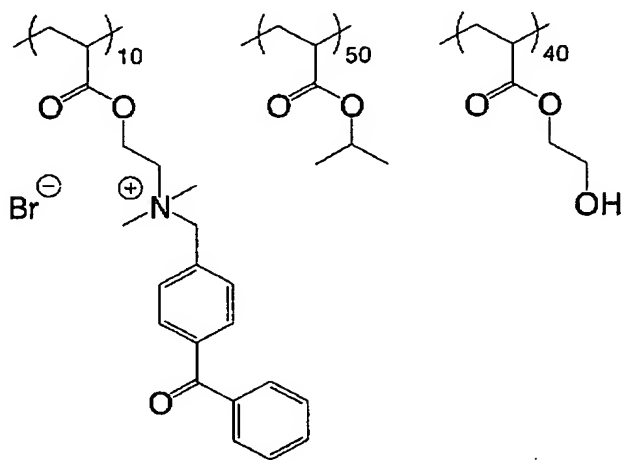
(特定重合開始ポリマーの合成)

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル(M

FG) 30 gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl) dimethyl ammonium bromide 8.1 gと、2-Hydroxyethyl methacrylate 9.9 gと、isopropyl methacrylate 13.5 gと、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.43 gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30 gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0216】

【化54】



【0217】

(重合開始層の形成)

膜厚0.188 mmのポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名: M4100、東洋紡社製) を支持体として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー18番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は9.3 μmであった。

【0218】

(重合開始層塗布液)

- | | |
|----------------------------|--------|
| ・ 上記特定重合開始ポリマーA | 0.4 g |
| ・ TDI (トリレン-2, 4-ジイソシアネート) | 0.16 g |

- ・ 光熱変換物質 (IR125, 和光純薬工業 (株) 社製) 0.1 g
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 1.6 g

【0219】

(高分子化合物層の形成)

重合開始層が形成された支持体を、10 wt % の α (スチレン-4-スルホン) 酢酸 Na 塩水溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 w 高圧水銀灯を使用し 30 分間照射した。照射後、得られた支持体をイオン交換水でよく洗浄し、(スチレン-4-スルホン) 酢酸 Na 塩がグラフト重合されたネガ型平版印刷版用原版 A を得た。

【0220】

[実施例 2]

[ネガ型平版印刷版原版 B の作製]

実施例 1 において、光熱変換物質として用いた IR125 をカーボンブラック (MHI ブラック, 御国色素 (株) 社製) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして重合開始層を形成した。形成された重合開始層の膜厚は、1.3 μ m であった。その後、実施例 1 と同様の方法を用いて、(スチレン-4-スルホン) 酢酸 Na 塩がグラフト重合されたネガ型平版印刷版用原版 B を得た。

【0221】

[実施例 3]

[ポジ型平版印刷版原版 C の作製]

実施例 1 において、10 wt % の α (スチレン-4-スルホン) 酢酸 Na 塩水溶液を、10 wt % のスチレン-4-スルホン酸 1-メトキシ-2-プロパノールエステルのメチルエチルケトン溶液に代えた他は、実施例 1 と同様にして、スチレン-4-スルホン酸 1-メトキシ-2-プロパノールエステルがグラフト重合されたポジ型平版印刷版原版 C を作製した。

【0222】

[実施例 4]

[ポジ型平版印刷版原版 D の作製]

実施例 3 において、10 wt % のスチレン-4-スルホン酸 1-メトキシ-2

ープロパノールエステルのメチルエチルケトン溶液を、2-エトキシエチルアクリレート（A-E E，新中村化学社製）に代えた他は、実施例3と同様にして、2-エトキシエチルアクリレートがグラフト重合されたポジ型平版印刷版原版Dを作製した。

【0223】

〔ネガ型平版印刷版原版A、Bの評価〕

得られたネガ型平版印刷版原版A、Bを、波長830nmの赤外光を発するIRレーザー（ビーム径20 μ m）にて露光した。露光後、リスロン印刷機にて通常通り印刷した。この際、印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、及び非画像部に汚れが生じていないかを観察した。また得られた平版印刷版A、Bのレーザー走査部を顕微鏡で観察し、得られた線幅を測定することにより感度を見積もった。なお、線幅が照射したビーム径20 μ mに近いほど感度が高いことを示す。結果を表1に示す。

【0224】

〔ポジ型平版印刷版原版C、Dの評価〕

得られたポジ型平版印刷版原版C、Dを、ワードプロセサー書院（シャープ（株）社製）を用いてサーマルヘッドで印字（記録）し、ポジ型平版印刷版用原版A、Bの印刷に用いたものと同様の印刷機を用いて、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0225】

【表10】

	平版印刷版原版	画像かすれ	非画像部汚れ	感度(μ m)
実施例1	ネガ型平版印刷版原版A	無し	無し	20
実施例2	ネガ型平版印刷版原版B	無し	無し	19
実施例3	ポジ型平版印刷版原版C	無し	無し	-
実施例4	ポジ型平版印刷版原版D	無し	無し	-

【0226】

表1に明らかなように、本実施例におけるネガ型及びポジ型平版印刷版A～Dにおいては、画像部かすれ、非画像部汚れがなく、更に、耐刷性に優れ、良好な

印刷物が15000枚以上得られた。また、ネガ型平版印刷版用A、Bはいずれも感度が良かった。

【0227】

【発明の効果】

本発明によれば、重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、安定な画像記録層を形成し得ると共に、加熱により、又は光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができ、画像書き込み後現像処理等が不要なポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することができる。また、感度及び汚れ性に優れ、特に耐刷性が向上した、デジタル信号に基づいて赤外線レーザー等を操作することにより直接製版可能な、ポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合開始層中の開始剤成分のモノマー溶液への溶出を防止し、安定な画像記録層を形成し得ると共に、加熱により、又は光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができ、画像書き込み後現像処理等が不要なポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供すること。また、感度及び汚れ性に優れ、特に耐刷性が向上した、デジタル信号に基づいて赤外線レーザ等进行操作することにより直接製版可能な、ポジ型又はネガ型の平版印刷版用原版を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層と、

該重合開始層に直接化学的に結合し、かつ、熱、酸又は輻射線により親疎水性が変化する官能基を有する高分子化合物からなる高分子化合物層と、
を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社